

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **83103746.0**

22 Anmeldetag: **18.04.83**

51 Int. Cl.³: **C 07 C 69/54**
C 07 C 67/03, C 07 C 67/08
C 07 C 67/14, C 08 F 220/40
C 08 F 283/02, C 08 F 299/04
C 08 L 51/08
//C09D3/64, C09D3/81

30 Priorität: **29.04.82 DE 3215932**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.83 Patentblatt 83/51

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Eimers, Erich, Dr.**
Kreuzbergstrasse 136
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Reuter, Knud, Dr.**
Buschstrasse 149
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Dhein, Rolf, Dr.**
Deswatinestrasse 7
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Fleiter, Lothar, Dr.**
Bärenstrasse 7
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: **Kreiss, Eberhard, Ing. grad.**
Rather Strasse 22
D-4150 Krefeld(DE)

54 **Methacrylsäureester als Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze und deren Herstellung.**

57 **Methacrylsäureester von Alkoholen bestimmter Struktur eignen sich hervorragend als Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze.**

EP 0 096 196 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Pv-by-c

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze

Die Erfindung betrifft neue Methacrylsäureester und die Verwendung von Methacrylsäureestern bestimmter Struktur als Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze.

5 Reaktivverdünner sind niedrigviskose Stoffe, die harz-
 artige Bindemittel verdünnen und dadurch dem Lack die
 zu seiner Applikation notwendige Viskosität verleihen,
 zur Mischpolymerisation oder Mischkondensation mit dem
 Lackharz befähigte funktionelle Gruppen enthalten und
10 beim Härtungsvorgang zum überwiegenden Teil - jeweils
 in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit - Bestandteil
 des gehärteten Lackfilms werden.

15 Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure sind als
 Reaktivverdünner, u.a. auch für Alkydharze, bereits
 empfohlen worden, waren bislang aber immer mit einem
 wesentlichen Nachteil - meist zu hohe Flüchtigkeit,
 mangelnde Reaktivität, Runzelbildung oder Vergilbungs-
 neigung - behaftet.

20 Der nächstliegende Stand der Technik, die veröffent-
 lichte japanische Patentanmeldung 54-126 293 betrifft

5 lichthärtbare Harze, z.B. Alkydharze, mit einem Gehalt an Terpen-(meth)acrylaten. Diese Terpen(meth)acrylate erfüllen jedoch höhere Anforderungen hinsichtlich der Reaktivität, jedenfalls in Abwesenheit von Photoini-

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Methacrylsäureestern der Formel



worin

10 R einen einwertigen, gegebenenfalls 1-2 Ether- und/oder Estergruppen enthaltenden, organischen Rest bedeutet, der frei von olefinischen Doppelbindungen ist, 10-24, vorzugsweise 10-18, C-Atome und

a) mindestens einen aromatischen Rest oder

15 b) mindestens einen cycloaliphatischen Rest enthält,

wobei im Falle des cycloaliphatischen Restes mindestens 8, vorzugsweise mindestens 10 C-Atome, Ring -C-Atome darstellen,

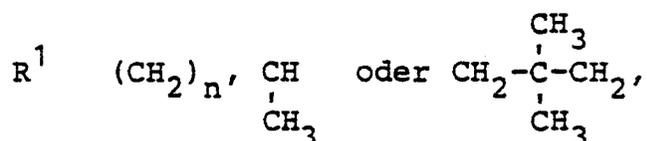
20 als Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Methacrylsäure-
ester der Formel



worin

5 R für $\text{R}^1\text{-A-R}^2$ steht und

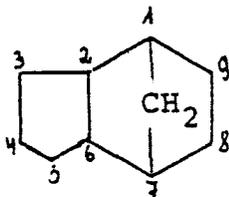


A ein Sauerstoffatom, eine COO-Gruppe oder eine Ein-
fachbindung,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

10 R^2 α - oder β -Decalyl, Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]-dec-8-
oder -9-yl oder Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]-dec-3- oder
-4-ylmethyl bedeuten.

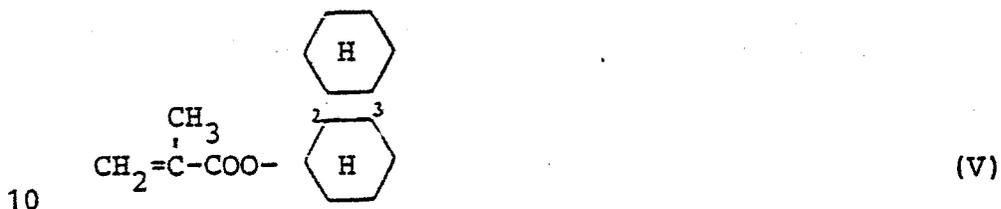
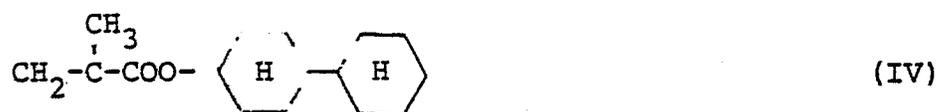
Bei dem erwähnten Tricyclodecylrest handelt es sich um
die systematische Bezeichnung des einwertigen per-
15 hydrierten Restes des Dicyclopentadiens, wobei den ein-
zelnen Kohlenstoffatomen die folgenden Positionen zu-
kommen:



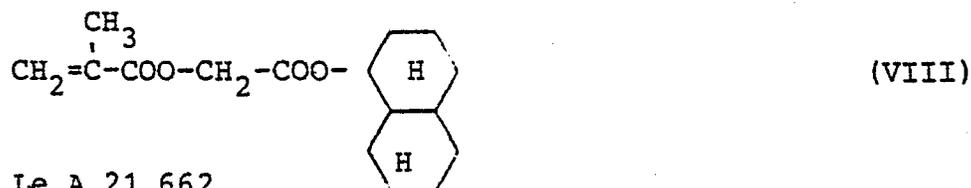
(III)

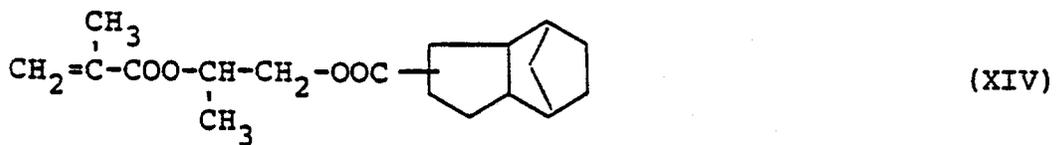
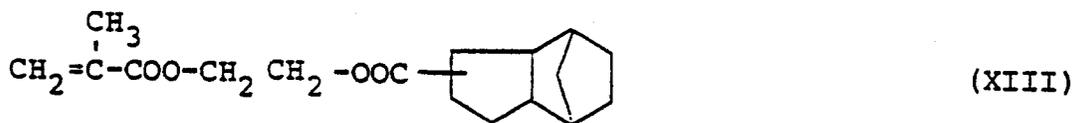
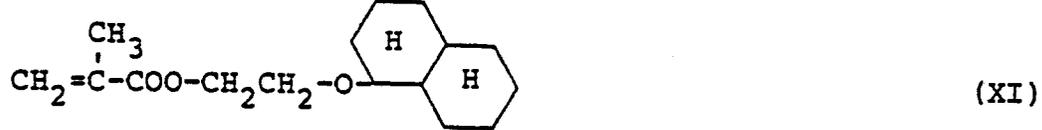
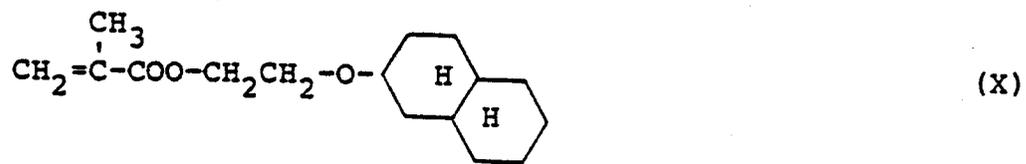
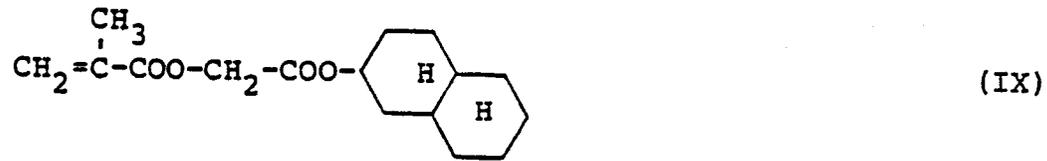
Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Methacrylsäureester (II) durch Veresterung von Methacrylsäure, durch Umsetzung von Methacryloylchlorid oder durch Umesterung von Methylmethacrylat mit α - oder β -Decalol, mit Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]-7-decan-8- oder -9-ol oder mit Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]-7-decan-3- oder -4-ylmethanol.

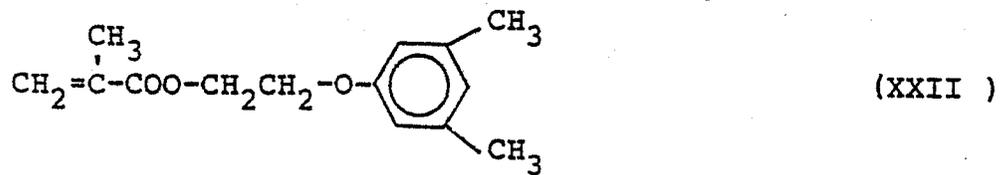
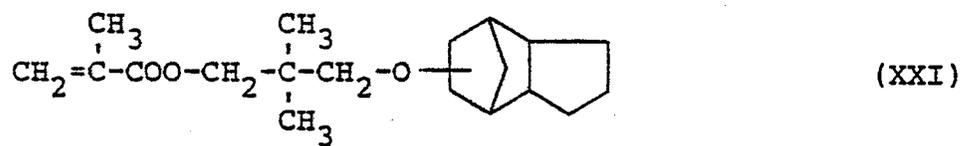
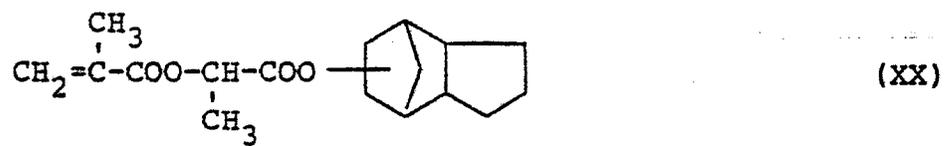
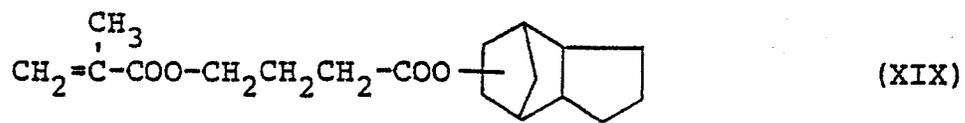
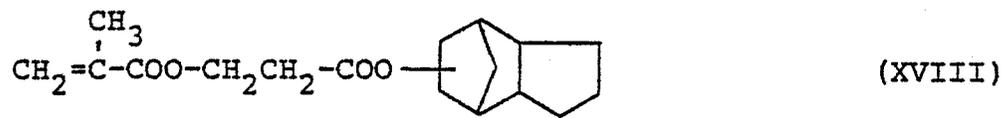
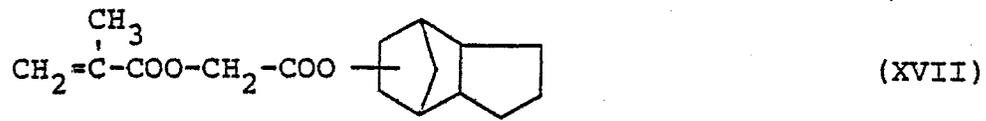
Bevorzugte Methacrylsäureester I sind

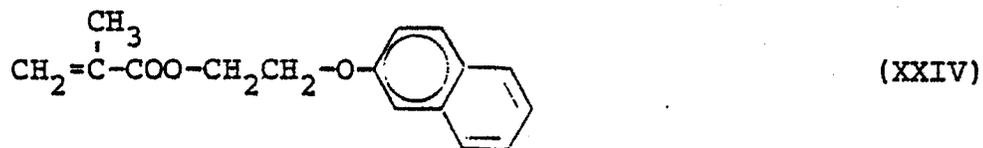
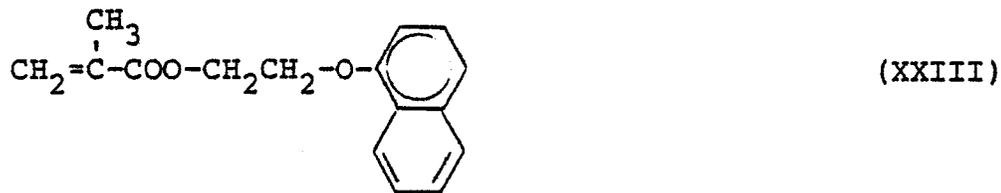


2-bzw. 3-Substitution









Selbstverständlich wird der Fachmann als Reaktivver-
 dünner für oxidativ vernetzbare Alkydharze solche Meth-
 5 acrylsäureester I auswählen, die unter Verarbeitungsbe-
 dingungen, d.h. z.B. bei 25°C, im Alkydharz in nicht-
 kristallinem Zustand vorliegen. Besonders bevorzugte
 Reaktivverdünner I sind solche, deren Siedepunkt bei 0,5
 Torr über 90°C liegt. Weiterhin sind bevorzugte Reaktiv-
 10 verdünner I solche, die mindestens zwei Ringe enthalten.

Für den Fall, daß der Substituent der Methacrylsäure-
 ester I keinen aromatischen Rest enthält und 10 oder
 11 C-Atome besitzt, ist R. vorzugsweise tricyclisch oder
 enthält einen tricyclischen Rest; vorzugsweise besitzt
 15 der Substituent R der Methacrylsäureester I mindestens
 12 C-Atome, wenn R einen cycloaliphatischen Rest ent-
 hält.

Bevorzugte Methacrylsäureester II sind die Verbindungen
 V, VI, VIII bis XV, XVII bis XXI, XXIII und XXIV.

Die Herstellung der Methacrylsäureester II kann analog den in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band VIII, Seiten 516-528 und 543-547, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952, beschriebenen Verfahren erfolgen.

Unter "oxidativ vernetzbaren Alkydharzen" sind Polyester zu verstehen, die mit halbtrocknenden oder trocknenden Ölen oder deren Fettsäuren modifiziert sind; vgl. Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, 616-625, Verlag Chemie, Weinheim 1978. Unter Polyestern versteht man durch Polykondensation nach bekannten Verfahren aus Alkoholen und Carbonsäuren hergestellte Polykondensate der Art, wie sie z.B. in Römpp's Chemielexikon, Band 1, S. 202, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1966, definiert oder in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie und in D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, S. 75-101, Robert E. Krieger Pub. Co., New York 1977, beschrieben sind.

Für die Synthese der Alkydharze bevorzugte Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1-22, vorzugsweise 2-6 C-Atomen, und 1-6, vorzugsweise 1-4, an nicht-aromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen pro Molekül, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3, und -1,4,2-Ethyl-propandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4,

1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipin-
säure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di-
und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; oxethylierte
und perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexan-
5 triol-1,2,6, Trimethylolethan, Trimethylolpropan,
Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und
Sorbit; kettenabbrechende Alkohole mit 1 bis 7 Kohlen-
stoffatomen wie Propanol, Butanol, Cyclohexanol und
Benzylalkohol. Die gebräuchlichsten Alkohole sind
10 Glycerin, Trimethylolpropan, Propylenglykol und Penta-
erythrit.

Für die Synthese der Alkydharze bevorzugte Säurekompo-
nenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte
oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische
15 Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbon-
säuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen
pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate
(z.B. Anhydride oder Ester), z.B. Phthalsäureanhydrid,
Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexa-
20 hydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydro-
phthalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacin-
säure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid,
Pyromellithsäureanhydrid und Maleinsäure, Phthalsäure-
anhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente.

25 Für die Herstellung der Alkydharze bevorzugte Monocar-
bonsäuren sind aliphatische, cycloaliphatische ge-
sättigte und ungesättigte und/oder aromatische Mono-
carbonsäuren mit 3-24 C-Atomen pro Molekül wie

Benzoessäure, p-tert.-Butylbenzoessäure, Tolyssäure, Hexahydrobenzoessäure und Abietinsäure.

Die Öllänge der Alkydharze, berechnet als Triglycerid und bezogen auf das Alkydharz, kann 20 bis 90, vorzugsweise 24 bis 70 Gew.-%, betragen. Die trocknenden oder halbtrocknenden Fettsäuren, die im allgemeinen 6 bis 24 C-Atome enthalten, können entweder als solche oder in Form ihrer Glycerinester (Triglyceride) eingesetzt werden.

Bevorzugt sind pflanzliche und tierische Öle, Fette oder Fettsäuren, wie z.B. Sonnenblumen-, Erdnuß-, Holz-, Oliven-, Sojabohnen-, Oiticica-, Lein-, Baumwollsaat-, Saffloröl oder -ölfettsäuren, dehydratisiertes Ricinusöl bzw. -fettsäuren, einfach ungesättigte Fettsäuren, Schmalz, Talg und Trane, Tallölfettsäure sowie synthetische Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung aus natürlichen ungesättigten Ölen oder Fettsäuren hergestellt sein können.

Unter "oxidativ vernetzbaren Alkydharzen" sollen hier auch solche mit trocknenden oder halbtrocknenden Ölen oder Fettsäuren modifizierten Polyester verstanden werden, die (mit oder ohne Aminoplastharzen) eingebrannt werden.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Alkydharze beträgt 2000 - 10.000 (bis zu Molekularge-

wichten von 5000 dampfdruckosmometrisch bestimmt in Dioxan und Aceton, wobei bei differierenden Werten der niedrigere Wert als korrekt angesehen wird; bei Molekulargewichten über 5000 membranometrisch in Aceton bestimmt).

- 5 Für die Verwendung als Reaktivverdünner werden die Methacrylsäureester I mit den oxidativ vernetzbaren Alkydharzen vorzugsweise in einem Verhältnis von
- 45 bis 95, insbesondere 65 bis 95, Gew.-% Alkydharz und
- 5 bis 55, insbesondere 5 bis 35, Gew.-% Methacrylsäure-
10 ester I gemischt.

- Neben den erfindungsgemäß zu verwendenden Methacrylsäureestern I können bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf oxidativ vernetzbares Alkydharz, Bismethacrylate von Diolen mit 2 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden, wie
- 15 z.B. Ethylenglykolbis(methacrylat), Butandiol-1,4-bis(methacrylat), Neopentylglykolbis(methacrylat) und Hexandiol-1,6-bis(methacrylat). Auch Trismethacrylate wie Trimethylolpropan-trismethacrylat können in diesen Mengen zugesetzt werden.

- 20 Zur Verbesserung der Lagerstabilität können die Lacksysteme Inhibitoren, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinon-monomethylether, Toluhydrochinon, Trimethylhydrochinon, Benzochinon, Benzkatechin oder Phenothiazin enthalten.

- 25 Die Härtung der Lacke erfolgt, wie in der Alkydharztechnologie üblich, bei Raumtemperatur oder bei er-

höherer Temperatur, z.B. 60 bis 80°C, unter Zusatz üblicher Metallsikkative wie Kobalt, Blei, Mangan, Zirkon, Calcium, Barium, Eisen in Form ihrer löslichen Salze, z.B. der 2-Ethyl-hexanoate oder der Naphthenate.

- 5 Den Lacksystemen können die aus der Lackharztechnologie bekannten Hilfsstoffe, z.B. Hautverhinderungsmittel, Verlaufmittel, Thixotropiermittel, Farbstoffe sowie Pigmente zugesetzt werden.

- 10 Weiterhin ist es selbstverständlich möglich, den Mischungen aus Alkydharz und Reaktivverdünner zur Einstellung einer geeigneten Verarbeitungsviskosität Lösemittel, wie sie in der Alkydharztechnologie üblich sind, zuzufügen, z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe (Benzine), Aromaten wie Toluol, Xylol, Ester, wie Ethylacetat, Butylacetat, 15 Etherester wie Ethylglykolacetat, Hydroxycarbonsäureester wie Glykolsäurebutylester usw.

- Die Mischungen aus Alkydharz und Reaktivverdünner eignen sich zur Herstellung von Überzügen (Grundierungen oder Decklackierungen) auf den verschiedensten Untergründen, wie z.B. Holz, Metall oder Kunststoffen. 20

Die in den nachfolgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile; Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

- Die in den nachfolgenden Beispielen enthaltenen Angaben über die Trocknung erfolgten nach einer betriebsinternen Skala wobei mit fortschreitender Trocknung die Werte 25

abfallen. Ein Wert von 2 bis 2+ entspricht dem Begriff "staubtrocken", ein Wert von Null dem Begriff "klebfrei" der DIN 53 150.

Beispiel 1

a) Chloressigsäure-decalylester

189 g Chloressigsäure (2 M) und 339 g Decalol-2 (2,2 M) wurden mit 10 g p-Toluolsulfonsäure und 180 ml Toluol azeotrop bei 110-135°C am Wasserabscheider verestert. Nach Ende der Wasserabspaltung wurde mit Wasser gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und destilliert. Bei 110-118°C/0,3 Torr gingen 313 g Chloressigsäure-decal-2-ylester, $n_D^{20} = 1,4952$, über.

b) Methacrylsäureester von Glykolsäuredecal-2-ylester

102,6 g Chloressigsäure-decal-2-ylester 1a) (0,48 M) 52,3 g Natriummethacrylat (0,48 M), 1,55 g Triethylamin und 1,94 g Toluhydrochinon wurden 48 Stunden bei 120°C gerührt. Nach Verdünnen mit Toluol wurde filtriert und destilliert. Bei 100-120°C/0,3 Torr gingen 70,8 g des gewünschten Methacrylsäureesters IX, $n_D^{20} = 1,4852$, über.

c) Gemisch aus Alkydharz/Methacrylester IX

23,5 Teile Alkydharz auf Basis Sojaölfettsäure (Ölgehalt 48 %, Gehalt an Phthalsäureresten - berechnet als Anhydrid: 26 %), 9,5 Teile Testbenzin und 10 Teile des Methacrylsäureesters IX wurden gemischt

und mit 0,28 Teilen Cobaltoctoat-Lösung (in Toluol, 6 % Metallgehalt), 1,4 Teilen Bleioctoat-Lösung (in Toluol, 24 % Metallgehalt) und 0,50 Teilen Hautverhinderungsmittel auf Butanonoxim-Basis versetzt.

Mit Hilfe einer Filmziehhantel (Spalthöhe 120 μm) wurden auf Glasplatten Klarlacke aufgebracht, die nach 7 Stunden klebfrei aufgetrocknet waren. Vergilbung und Runzelung traten nicht auf.

10 Beispiel 2

83 g Hydroxymethyl-tricyclo- $[\bar{5}.2.1.0^{2.6}]$ -decan (Gemisch der 3- und 4-Isomeren) (0,5 M) und 52,5 g 90 %ige wäßrige Methacrylsäure (0,55 M) wurden mit 2,5 g p-Toluolsulfonsäure, 1,78 g Hydrochinon und 150 ml Toluol azeotrop am Wasserabscheider bei 125°C verestert. Nach dem Ende der Wasserabspaltung wurde mit 200 ml Diethylether aufgenommen, mit 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung, 2 %iger wäßriger Natronlauge und wieder 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, 15
20
25
filtriert und destilliert. Bei 92°C/0,07 Torr gingen 86,3 g 3(4)-Methacryloyl-oxymethyl-tricyclo- $[\bar{5}.2.1.0^{2.6}]$ -decan über ($n_D^{20} = 1,4983$).

Filme aus einem Gemisch von 23,5 Teilen des Alkydharzes aus Beispiel 1c), 10 Teilen des obigen Methacrylsäureesters und 9,5 Teilen Testbenzin sikkativiert mit 0,28 Teilen Cobaltoctoat-Lösung (in Toluol, 6 % Metallgehalt),

1,4 Teilen Bleioctoat-Lösung (in Toluol, mit 24 % Metall-
 gehalt) sowie 0,38 Teilen Hautverhinderungsmittel auf
 Butanonoxim-Basis, trockneten vergilbungs- und runzel-
 frei bei 100 %igem Verbleib des Methacrylsäureesters
 5 im Film (Filmziehhantel mit 90 µm Spalthöhe, Aufzug auf
 Glas). Ebenso verhielten sich Gemische aus 24,8 Teilen
 eines langölgigen Alkydharzes auf Sojaölfettsäure-Basis
 (Ölgehalt 66 %, Gehalt an Phthalsäureresten, berechnet
 als Anhydrid: 25 %), 10 Teilen des obigen Methacryl-
 10 säureesters und 8,2 Teilen Testbenzin, sikkativiert mit
 0,23 Teilen Cobaltoctoat-Lösung (in Toluol, 6 % Metall-
 gehalt), 0,58 Teilen Bleioctoat-Lösung (in Toluol,
 24 % Metallgehalt), 0,87 Teilen Calciumoctoat-Lösung
 (in Toluol, 4 % Metallgehalt) sowie 0,87 Teilen Hautver-
 15 hinderungsmittel auf Butanonoxim-Basis (Filmziehhantel
 mit 90 µm Spalthöhe, Aufzug auf Glas).

Beispiel 3

a) (2-Hydroxy)ethoxy-tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -decan
 (Gemisch der 8- und 9-Isomeren)

20 Zu 248,3 g wasserfreiem Ethylenglykol (4 M) und
 7,1 g Bortrifluorid-etherat wurden bei 110°C in
 ca. 5 Stunden 134,2 g Tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -
 dec-8-en (1 M) getropft. Nach 3 Stunden Nach-
 reaktion bei 110-120°C wurden bei Raumtemperatur
 25 7 ml konzentrierter wäßriger Ammoniak zugetropft,
 ca. 40 ml Wasser und ca. 200 ml Hexan zugegeben und
 die organische Phase dreimal mit ca. 40 ml Wasser

5 gewaschen. Hexan wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Bei 102-110°C/0,45 Torr gingen 109,8 g des gewünschten Produktes ($n_D^{20} = 1,5014$) über, bei 110-125°C/0,4 Torr weitere 17,6 g ($n_D^{20} = 1,5020$).

b) Methacrylsäureester von (2-Hydroxy)-ethoxy-tricyclo- $\left[5.2.1.0^{2.6}\right]$ -decan (Gemisch der 8- und 9-Isomeren)

10 65,4 g (2-Hydroxy)ethoxy-tricyclodecan 3a) (0,33 M)
34,4 g 90 %ige wäßrige Methacrylsäure (0,36 M),
1,4 g p-Toluolsulfonsäure, 0,23 g Hydrochinon, 0,23 g
Hydrochinon-monomethylether und 75 g n-Heptan wurden
bis zum Ende der Wasserabspaltung bei 110°C azeotrop
am Wasserabscheider umgesetzt. Nach Abkühlen wurde
15 mit 20 %iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung und
dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat
getrocknet. Nach Entfernung des Heptans im Wasser-
strahlvakuum wurde das Produkt mit 500 ppm Hydrochinon
stabilisiert und destilliert. Bei 107-112°C/0,2 Torr
20 gingen 64,3 g des gewünschten Produktes ($n_D^{20} = 1,4924$)
über.

c) Gemisch aus Alkydharz und Reaktivverdünner aus Beispiel 3b)

25 60 Teile Alkydharz auf Basis Sojaölfettsäure (Ölgehalt 66 %, Gehalt an Phthalsäureresten - berechnet

5 als Anhydrid: 25 %) und 7,2 Teile des Methacrylsäureesters aus Beispiel 3b) wurden gemischt und mit 0,45 Teilen Cobaltoctoat-Lösung (in Toluol, Metallgehalt 6 %), 2,24 Teilen Bleioctoat-Lösung (in Toluol, Metallgehalt 24 %), 3,36 Teilen Calciumoctoat-Lösung (in Toluol, Metallgehalt 4 %) und 1,01 Teilen Hautverhinderungsmittel auf Butanonoxim-Basis versetzt.

10 Mit Hilfe einer Filmziehhantel (Spalthöhe 120 µm) wurden Klarlacke auf Glasplatten aufgestrichen. Nach Klebfreitrocknung waren die Filme vergilbungs- und runzelfrei; 100 % des Methacrylsäureesters waren im Film verblieben.

Beispiel 4

15 23,5 Teile des Alkydharzes aus Beispiel 1c), 10 Teile Decalyl-2-methacrylat und 9,5 Teile Testbenzin wurden gemischt und mit 0,28 Teilen Cobaltoctoat-Lösung (in Toluol, Metallgehalt 6 %), 1,4 Teilen Bleioctoat-Lösung (in Toluol, Metallgehalt 24 %) und 0,50 Teilen
20 Hautverhinderungsmittel auf Butanonoxim-Basis versetzt.

Mit Hilfe einer Filmziehhantel (Spalthöhe 120 µm) wurden Klarlacke auf Glasplatten aufgestrichen. Nach Klebfreitrocknung waren die Filme vergilbungs- und
25 runzelfrei; 100 % des Methacrylsäureesters waren im Film verblieben.

Beispiel 5

- a) Tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -decan-carbonsäure-(2-hydroxypropyl)ester (Gemisch der 3- und 4-Isomeren)

5 Zu 360 g Tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -decan-3(4)-carbonsäure (2 M) und 14,3 g Hexamethyldiamin wurden bei 90°C unter Stickstoff in 2 Stunden 127,6 g Propylenoxid getropft, wodurch die Temperatur bis auf 75°C absank. Nach 5 1/2 Stunden bei 75-90°C wurde auf

10 Raumtemperatur abgekühlt und 2 Stunden Wasserstrahlvakuum angelegt. Anschließend wurde destilliert. Bei 160°C/0,7 Torr gingen 320,2 g des gewünschten Produktes über ($n_D^{20} = 1.5003$).

- b) Methacrylsäureester von Tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -decan-carbonsäure-(2-hydroxypropyl)-ester (Gemisch der 3- und 4-Isomeren)
- 15

119 g des Tricyclo- $\underline{5.2.1.0^{2.6}}_7$ -decan-3(4)-carbonsäure-(2-hydroxypropyl)-esters (0,5 M), 96 g 90 %ige wäßrige Methacrylsäure (1,0 M) 3 g p-Toluolsulfonsäure, 0,5 g Hydrochinon und 0,5 g Hydrochinonmonomethylether wurden in 150 g Heptan

20 azeotrop bei 110°C am Wasserabscheider bis zum Ende der Wasserabspaltung verestert. Die Reaktionslösung wurde filtriert, mit Wasser säurefrei gewaschen und im Wasserstrahlvakuum vom Heptan be-

25 freit. Rückstand: 89,2 g

- c) Gemisch aus Alkydharz/Reaktivverdünner nach Beispiel 5b)

5 60 Teile des Alkydharzes aus Beispiel 2c, 7,2 Teile des Methacrylsäureesters aus Beispiel 5b) und 40
Teile Testbenzin wurden gemischt und die Lösung nach derselben Rezeptur wie in Beispiel 3c zu einem Klarlack verarbeitet. Mit Hilfe einer Filmziehhantel (Spalthöhe 120 µm) wurden die Klarlacke auf Glasplatten aufgestrichen. Nach Klebfreitrocknung waren
10 die Filme vergilbungs- und runzelfrei; 100 % des Methacrylsäureesters waren im Film verblieben.

Beispiel 6

24 Teile des Alkydharzes aus Beispiel 1c), 9 Teile Testbenzin und 10 Teile Methacrylsäure-(4-tert.-butyl-
15 cyclohexyl)ester wurden gemischt, analog der Rezeptur des Beispiels 1c) sikkativiert und der Klarlack mit einer Filmziehhantel (Spalthöhe 120 µm) auf Glasplatten aufgezogen. Nach Klebfreitrocknung waren die Filme frei von Runzeln und zeigten keine über das reine Alkyd-
20 harz hinausgehende Vergilbung.

Beispiel 7

Verwendung von Methacrylsäureester XVI als Reaktivverdünner.

Als Alkydharz wurde das Handelsprodukt der Firma Bayer AG
25 (R) Alkydal F 48 eingesetzt (Öllänge ca. 48 %), Viskosität

8500 mPas in handelsüblicher Lieferform (Benzin/Xylol-Gemisch 38:7) mit 55 % Festgehalt. Aus diesem Alkydharz wurde unter Verwendung des Reaktivverdünners XVI ein Weißlack folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 5 182 Teile Alkydal F 48, Lieferform,
65 Teile Titandioxid-Rutil,
30 Teile Reaktivverdünner XVI,
1,5 Teile Xylol,
1,5 Teile Testbenzin,
- 10 1,5 Teile Hautverhinderungsmittel,
1,3 Teile Cobaltoctoatlösung (in Toluol, 6 % Metallgehalt),
5,5 Teile Bleioctoatlösung (in Toluol, 24 % Metallgehalt),
2,5 Teile Calciumoctoatlösung (in Toluol, 4 % Metallgehalt),
3 Teile Siliconöl (10 %ig in Xylol)
- 15 Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 95 sec
im DIN-Becher Nr. 4 bei 20°C.

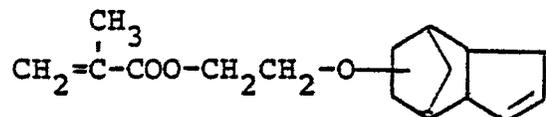
Beispiel 8

- Es wurde zur Herstellung eines Weißlackes die gleiche Rezeptur benutzt wie in Beispiel 7 mit dem Unterschied,
- 20 daß anstelle des Reaktivverdünners XVI 35 Teile des Reaktivverdünners XV eingesetzt wurden. Es resultierte ein Lack mit einer Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 90 sec - gemessen im DIN Becher Nr. 4 bis 20°C.

- 25 Mit diesen Lacken wurden die im folgenden aufgeführten anwendungstechnischen Prüfungen durchgeführt.

Als Vergleichssubstanz wurde ein analog aufgebauter Weißlack eingesetzt, der statt des Reaktivverdünners XVI die Verbindung

Le A 21 662



(XXV)

enthielt.

1. TrocknungSchichtdicke 50-55 μm

5	Reaktiv-	Zeit (Stunden)								
	verdünner	0,5	1	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
	XVI	5	4-5	4+	3	1	0-1	0-	0	0
	XV	5	4-5	4	4-3	3	2+	1	0-1	0
	XXV	5	4	4+	3-	2+	1	0-1	0	0

10 2. Wärmetrocknung1 Stunde, 60°C; Schichtdicke 55 μm

15	Reaktivverdünner	Glanz	Nagelhärte		Durchtrocknung	
			sofort	1 Tag	sofort	nach 1 Tag
	XV	brilliant	3	2-3	2+	1-2
	XVI	brilliant	3-4	2-3	2+	1-
	XXV	Runzelbildung				

3. Elastizität nach Erichsen [$\bar{\text{mm}}^7$]

	Reaktivverdünner	sofort	nach 5 Tagen	nach 10 Tagen
5	XV	9,0	9,0	9,0
	XVI	9,0	9,0	8,4
	XXV	9,0	8,8	7,4

4. Überspritzbarkeit

Alle Lacke sind nach 16 Stunden überspritzbar.

10 5. Weißgrad nach A. Berger (Die Farbe, 8. Jahrgang,
S. 187 ff., 1959)

	Reaktivverdünner	sofort	nach 16 Stunden/ 70°C	nach 32 Stunden/ 70°C
15	XV	72,4	65,0	63,1
	XVI	72,4	64,4	62,9
	XXV	72,4	59,9	57,4

Beispiel 9

Verwendung der Methacrylsäureester IV und XXIII als
Reaktivverdünner.

Alkydharz:

Unter Verwendung von 24 Teilen Phthalsäureanhydrid, 44 Teilen Sojaölfettsäure und 23 Teilen Pentaerythrit wurde ein Alkydharz mit einer Säurezahl von 6 und einer Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 53 sec., gemessen im DIN-Becher Nr. 4 bei 20°C als Xylollösung mit einem Festgehalt von 60 %, hergestellt.

Aus dieser Alkydharzlösung wurde unter Verwendung der obengenannten Reaktivverdünner ein Weißlack folgender Zusammensetzung hergestellt:

	Alkydharz (100 %ig)	76,5 Teile
	Benzin	4,75 Teile
	Ethylglykolacetat	20,25 Teile
15	Reaktivverdünner IV	17,63 Teile
	Reaktivverdünner XXIII	5,88 Teile
	Titandioxid-Rutil	70 Teile
	Bentonit (10 %ige Aufquellung)	3,5 Teile
20	Calciumoctoat (in Toluol, 4 % Metallgehalt)	5 Teile
	Cobaltoctoat (in Toluol, 6 % Metallgehalt)	0,66 Teile
	Bleioctoat (in Toluol, 24 % Metallgehalt)	3,32 Teile und
25	Hautverhinderungsmittel	1,5 Teile.

Dieser Lack wurde mit 3,11 Teilen eines Lösungsmittel-Gemisches aus Benzin (Kp. 180-210°C), Terpentin und

Aromatengemisch (Kp. 160-200°C) im Verhältnis 19:4:7 auf eine Viskosität entsprechend einer Auslaufzeit von 150 sec. im DIN-Becher Nr. 4 bei 20°C gebracht. Der Festkörpergehalt des Lackes betrug 81 %.

- 5 Mit dem erhaltenen Lack wurden die folgenden anwendungstechnischen Prüfungen durchgeführt.

1. Trocknung

	staubtrocken nach	klebfrei nach	Durchtrocknung nach	Durchtrocknung nach
			24 Stunden	48 Stunden
10	3,5 Stunden	6,0 Stunden	1+	0-1

2. Pendelhärte (sec) Filmdicke ca. 60 µm

24 Stunden	48 Stunden	72 Stunden
24	27	28

3. Verarbeitungstechnische Eigenschaften

- 15 Filmdicke 45-55 µm

Verstreichbarkeit	Verlauf	Ablaufneigung	Glanz
gut	gut	nicht	brillant

4. Erichsen-Tiefung [mm]

sofort	nach 3 Tagen
9,7	9,5

Patentansprüche

1. Verwendung von Methacrylsäureestern der Formel



worin

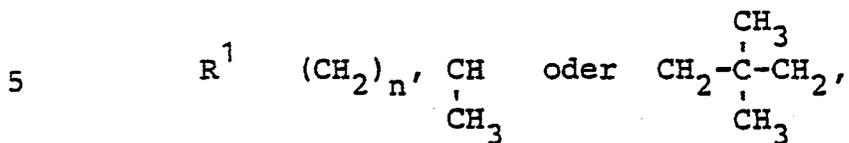
- 5 R einen einwertigen, gegebenenfalls 1-2 Ether- und/oder Estergruppen enthaltenden, organischen Rest bedeutet, der frei von olefinischen Doppelbindungen ist, 10-24 C-Atome und
- a) mindestens einen aromatischen Rest oder
- 10 b) mindestens einen cycloaliphatischen Rest enthält, wobei im Falle des cycloaliphatischen Restes mindestens 8 C-Atome Ring-C-Atome darstellen,
- als Reaktivverdünner für oxidativ vernetzbare Alkyd-
15 harze.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R 10-18 C-Atome enthält.
3. Verwendung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle des cycloaliphatischen Restes
20 mindestens 10 C-Atome Ring-C-Atome darstellen.

4. Methacrylsäureester der Formel



worin

R für $\text{R}^1 - \text{A} - \text{R}^2$ steht und



A ein Sauerstoffatom, eine COO-Gruppe oder eine Einfachbindung,

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

10 R^2 α - oder β -Decalyl, Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -dec-8- oder -9-yl oder Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -dec-3- oder -4-ylmethyl bedeuten.

5. Verfahren zur Herstellung der Methacrylsäureester nach Anspruch 4 durch Veresterung von Methacrylsäure mit α - oder β -Decalol, mit Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -decan-8- oder -9-ol oder mit Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -decan-3- oder -4-ylmethanol.

15

6. Verfahren zur Herstellung der Methacrylsäureester nach Anspruch 4 durch Umsetzung von Methacryloylchlorid mit α - oder β -Decalol, mit Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -decan-8- oder -9-ol oder mit Tricyclo $\underline{5.2.1.0}^{2.6}_7$ -decan-3- oder 4-ylmethanol.

20

7. Verfahren zur Herstellung der Methacrylsäureester nach Anspruch 4 durch Umesterung von Methylmethacrylat mit α - oder β -Decalol, mit Tricyclo-
5 $\langle \bar{5}.2.1.0^{2.6} \bar{7} \rangle$ -decan-8- oder -9-ol oder mit Tricyclo-
 $\langle \bar{5}.2.1.0^{2.6} \bar{7} \rangle$ -decan-3- oder -4-ylmethanol.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0096196

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 3746

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
X, P	EP-A-0 057 834 (BAYER) * Ansprüche 1, 7 *	1-6	C 07 C 69/54 C 07 C 67/03 C 07 C 67/08 C 07 C 67/14 C 08 F 220/40
X	--- DE-A-2 825 627 (ROHM & HAAS) * Ansprüche 1, 5 *	1	C 08 F 283/02 C 08 F 299/04 C 08 L 51/08
X	--- DE-A-2 825 737 (ROHM & HAAS) * Ansprüche 1, 7, 15 *	1,5	C 09 D 3/64 C 09 D 3/81
A	--- EP-A-0 023 686 (BAYER) * Anspruch 1 *	1	
A, P	--- Patent Abstracts of Japan Band 6, Nr. 223, 9. November 1982 & JP-A-57-126813	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
A	--- US-A-4 141 868 (W.D. EMMONS et al.) * Anspruch 1 *	1	C 07 C 67/03 C 07 C 67/08 C 07 C 67/14 C 07 C 69/54 C 08 F 220/40 C 08 F 283/02 C 08 F 299/04 C 08 L 51/08
A	--- US-A-4 178 425 (W.D. EMMONS et al.) * Anspruch 1 *	1	
A	--- Chemical Abstracts Band 92, Nr. 8, 25. Februar 1980, Columbus, Ohio, USA Seite 94, Spalte 2, Abstract Nr. 60517h & JP-A-79-126293 (Kat. A, D)	1	
--- -/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 08-08-1983	Prüfer KNAACK M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)	
X	Chemical Abstracts Band 83, Nr. 8, 25. August 1975, Columbus, Ohio, USA J. NISHINO et al. "Stereoregularities of acrylic polymers containing bulky substituents obtained by radical polymerization" Seite 4, Spalte 2 - Seite 5, Spalte 1; Abstract Nr Band 31, Nr. 5, 1974, Seiten 298-304 -----	6		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.				
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 08-08-1983		Prüfer KNAACK M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				